УДК 546.34/36

ГИДРОМИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЁ – НЕИСЧЕРПАЕМЫЙ ИСТОЧНИК ЛИТИЯ В XXI ВЕКЕ

А.Д. Рябцев

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск
E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Предлагается классификация гидроминерального сырья и технологии его промышленного освоения с получением широкого ассортимента литиевых продуктов.

Классификация литиеносного гидроминерального сырья

Литий является самым легким металлом, обладающим рядом уникальных свойств. В связи с этим, как металлический литий, так и его различные соединения, находят широкое применение в различных областях производства высокоразвитых стран мира. Наиболее емкие области использования литиевой продукции – это электролиз алюминия, производство стекла и керамики. Кроме того литий и его соединения применяют в производстве смазочных материалов, синтетического каучука, электрических батарей и др. областях техники. Среди перспективных областей использования лития важнейшими являются производство алюминий-литиевых сплавов, химических источников тока (ХИТ), аккумуляторов для электромобилей и тритий-воспроизводящих материалов.

Идентифицированные сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются в 13 млн т при объеме мирового потребления ~65 тыс. т. При этом 22 % подтвержденных запасов лития сосредоточены в пегматитовых рудах, а 78 % – в различных видах гидроминерального сырья. Открытие и разработка в 90-х годах прошлого века богатейшего месторождения литиевой рапы в Чили произвели коренной переворот на рынке литиевой продукции. Подземные рассолы становятся во всем мире доминирующим сырьем для производства Li_2CO_3 из-за более низких издержек по сравнению с получением карбоната лития из твердой руды [1].

Кроме Чили огромные запасы литийсодержащих рассолов находятся в Боливии, Аргентине, Китае и России. Низкая конкурентоспособность сложившейся минерально-сырьевой базы в России (истощение действующего пегматитового месторождения, сложные условия разработки новых) привела к тому, что отечественная промышленность вынуждена закупать чилийский карбонат для отечественных заводов и рассматривать его в качестве пока что единственного сырьевого источника для получения из него необходимых литиевых соединений. Зависимость от монопольного импорта стратегического сырья подрывает экономическую безопасность страны. Поэтому разработка новых нетрадиционных видов отечественного литийсодержащего сырья, обеспечивающих рентабельные производства литиевых продуктов, является важнейшей проблемой. Отечественные запасы гидроминерального литийсодержащего сырья в виде глубинных пластовых рассолов и минерализованных вод сосредоточены в Северо-Кавказском и Сибирском регионах [2].

На основании системного анализа имеющейся в мире информации по запасам литиеносного гидроминерального сырья (ЛГМС) предлагается классификация ЛГМС с точки зрения перспективности его использования для рентабельной промышленной переработки в товарные литиевые продукты (рис. 1).

Согласно предлагаемой классификации все известные ЛГМС можно разделить на два больших класса: ЛГМС, залегающее в районах с ярко выраженным аридным климатом, и распространённое в местах с неблагоприятным климатом для естественного испарительного концентрирования. К числу первых относятся салары Южной Америки,

рассолы озера Сильвер-Пик (США), озёрные рассолы Китая, рассолы Дагестана (Россия), залив Кара-Богаз-Гол (Туркмения), рассолы Мёртвого моря у побережья Израиля и Иордании.

К числу вторых относятся подземные рассолы Восточной Сибири, пластовые и попутные нефтяные воды Сеноманского горизонта Западной Сибири, термальные воды молодого вулканизма в Новой Зеландии, Японии, США, России.

В свою очередь в соответствии с установленными кондициями по содержанию лития для оценки возможности промышленной переработки ЛГМС в литиевые продукты сырьё можно разделить на целевое (содержание лития выше 0,01 кг/м^3) и нецелевое (содержание лития ниже 0,01 кг/м^3).

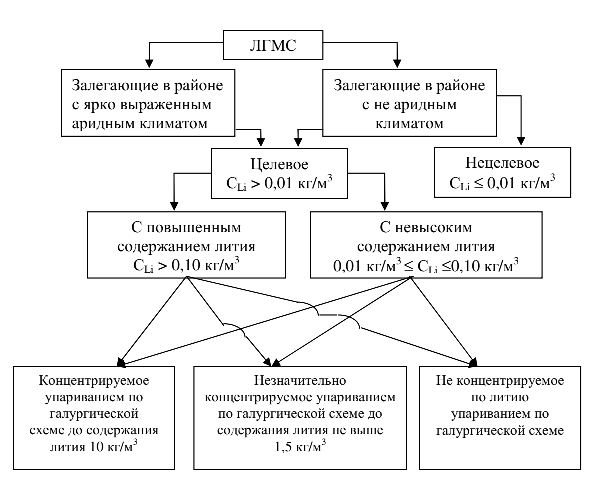


Рис. 1. *Классификация литийсодержащего гидроминерального сырья (ЛГМС)*

Таблица. *Характеристика ЛГМС наиболее известных месторождений мира*

№ п/п	Страна (месторождение)	Концентрация, кг/м^3									R
		Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Br	∑солей	
Целевое сырьё с повышенным содержанием лития, климат аридный											
1	США, Невада (оз. Сильвер Пик)	0,44	88,0	11,0	0,7	0,6	128,5	н.д.	–	220	2,9
2	Чили (Атокома)	0,5–0,2	113,4	32,1	11,4	0,5	210,6	17,2	–	~400	6...24
3	Боливия (Де-Юни)	0,8–2,0	105,2	24,2	16,6	0,5	190,5	9,1	–	400	9...21
4	Россия (Тарумовское)	0,2	67,0	3,8	0,8	10,1	127,3	н.д.	0,6	210	60*
5	Китай, Цинн Хай (Дун-Той)	0,49	68,6	17,7	29,3	–	190,4	23,1	–	330	60
6	Китай, Цинн Хай	0,96	1,4	1,1	107,8	4,3	326,0	0,1	–	450	117
Целевое сырьё с повышенным содержанием лития, климат бореальный											
7	Россия, Саха (Удач. комплекс)	0,414	35,6	20,3	11,2	65,5	220,0	–	4,8	360	192*
8	Россия, Краснодарский край (Сухотунгусское)	0,22	46,8	23,1	9,5	58,8	233,9	–	3,2	375	310*
9	Россия, Эвенкия (Верхнекостинское)	0,45	50,2	19,7	11,2	81,7	271,8	–	5,6	444	210*
10	Россия, Иркутская область (Знаменское)	0,48	2,4	4,3	28,5	134,3	322,5	–	10,6	503	340*
11	Россия, Иркутская область (Ковыктинское)	0,39	1,9	11,7	29,0	154,0	338,9	–	6,3	544	470*
Целевое сырьё с пониженным содержанием лития, климат аридный											
12	Россия, Дагестан (Берекейское)	0,039	24,0	0,6	1,4	0,3	41,0	–	0,2	70	55*
13	Россия, Дагестан (Южно-Сухокумское)	0,041	31,5	0,6	0,7	7,2	65,5	–	0,3	110	213*
14	США, Юта (Большое солёное озеро)	0,07	85,4	4,9	9,8	0,4	170,8	18,3	7,8	300	146
15	Китай, Цин Хай (Чаэрхань)	0,027	67,5	736	36,7	1,3	219,5	–	н.д.	340	1400
16	Туркмения (Кара-Богаз-Гол)	0,0,26	70,0	4,6	33,0	–	74,6	64,8	0,4	247	1270
17	Израиль, Иордания (Мёртвое море)	0,018	30,3	7,3	40,3	3,0	190	0,5	4,0	275	2400
Нецелевое сырьё, климат бореальный											
18	Россия, Тюменская и Томская обл. (попутные нефтяные воды)	0,004	8,5	0,1	0,03	0,74	8,3	0,02	–	18,0	192,5
19	Россия, Тюменская обл. (Сеноман)	0,0004	6,6	< 1	0,18	0,80	12,9	0,04	–	21,0	2050

**) Рассолы России 4, 7—13 содержат в своём составе стронций от 0,8 до 3,3 г/л; расчёт R производили с учётом его содержания*

В таблице приведены характеристики литиеносных рассолов наиболее известных месторождений мира в соответствии с предлагаемой классификацией. Как следует из таблицы целевое сырьё ЛГМС распространено как в районах с аридным климатом, так и в районах с неблагоприятными климатическими условиями. Его можно разделить на три группы: сырье, которое концентрируется по литию с использованием галургических схем путём естественного испарения, сырье слабо концентрируемое по литию испарением и сырьё практически не концентрируемое. По галургическим схемам в настоящее время концентрируется сырьё американского континента – салары Южной Америки и рассолы озёра Сильвер-Пик, США (таблица, № 1, 2). ЛГМС второй группы (таблица, № 4, 5) представлено отдельными озёрными рассолами Китая и глубинными рассолами Дагестана (Россия). Третья группа ЛГМС, самая многочисленная, представлена, в основном, рассолами хлоридного магниевого, хлоридного кальциевого или смешанного типов (таблица, № 7–11). Рассолы данной группы характеризуются высокими значениями показателя *R*, равного соотношению концентраций щёлочно-земельных металлов и магния к концентрации лития, и, как правило, высокой минерализацией. Рассолы данной группы распространены в Восточной части России и, частично, на северо-западе Китая (таблица, № 6).

Несмотря на многочисленные попытки получения товарных литиевых продуктов из неконцентрируемого по литию ЛГМС промышленно освоенной технологии их переработки до настоящего времени не создано. Все предлагаемые в развитии этого направления разработки даже при условии комплексного извлечения ценных компонентов с переработкой их в различные товарные продукты не обеспечивают показателей производства, приводящих к конкурентоспособному снижению себестоимости производимых литиевых продуктов. Основная причина неудач – это попытки решать проблему традиционными методами и приёмами, что приводит к сложным технологическим схемам и использованию большого количества различных реагентов [3].

Экономические показатели технологических процессов получения товарных литиевых продуктов из неконцентрируемого по литию ЛГМС должны существенно повыситься при использовании специальных приёмов, позволяющих безреагентно выделять литий из рассолов с высокими показателями *R* и получении водных литиевых растворов с показателем $R \leq 15$, чтобы в дальнейшем иметь возможность концентрирования их по любому известному методу.

Получение обогащённых хлоридом лития концентратов

Самым простым и технологичным приёмом легковоспроизводящимся в промышленном масштабе оказалось извлечение лития из рассолов с использованием селективных обратимых сорбентов [4, 5].

Т.о. вместо естественного концентрирования рассолов хлоридного (сульфатно-хлоридного) натриевого типа, широко распространённого в промышленной практике США и Чили, сорбционное обогащение растворов хлоридом лития является единственным приёмом для промышленной переработки рассолов с преобладающим фоном $CaCl_2$ и $MgCl_2$ и показателем *R* равным 120...400 и выше, распространённых в России и Китае.

Наилучшие показатели имеют сорбенты, полученные на основе дефектных форм $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$ (ДГАЛ-Cl), которые устойчивы в рассолах с низким показателем pH. На основании проведённых исследований были синтезированы ёмкие обратимые сорбенты на основе ДГАЛ-Cl, легко гранулируемые и эффективные для масштабного промышленного использования [4–8]. На их основе разработана технология и аппаратурное оформление процесса промышленного производства литиевых продуктов из гидроминерального сырья практически любого самого сложного состава [9]. Сорбция лития в форме LiCl с использованием ДГАЛ-Cl из природных рассолов осуществляется при температурах близких к комнатной, что минимизирует затраты на его нагрев. Десорбция LiCl из насыщенного сорбента осуществляется пресной водой при температуре 20...40 °C с получением в качестве продукта раствора LiCl (10 г/л) с небольшим содержанием примесей. Для промышленного использования гранулированных сорбентов на основе ДГАЛ-Cl были созданы сорбционно-десорбционные установки с использованием колонн с неподвижным и движущимся слоем сорбента. Испытания технологии извлечения лития из сибирских (1994 и 1995 гг.) и китайских (2002 и 2004 гг.) рассолов показали высокие и стабильные параметры получения элюатов после селективной сорбции лития и десорбции его с сорбента в виде растворов LiCl, с низкими значениями показателя *R* ($R \leq 8$).

Получение литиевых продуктов из элюатов селективной сорбции лития

Разработаны способы и аппаратура для концентрирования и переработки элюатов после десорбции лития с сорбента на любые соединения лития. Из концентрированных растворов хлорида лития (50...100 г/л LiCl) можно получать по промышленно освоенной технологии карбонат лития. При более глубоком концентрировании элюата кристаллизуется одноводный хлорид, а после вакуумного обезвоживания – безводный хлорид лития, который может использоваться для получения металла [10], конкурентоспособного на мировом рынке.

Методом осаждения из концентрированных элюатов (~50...100 г/л) после их ионообменной очистки можно получать фторид лития высокой степени чистоты при использовании в качестве осадителя HF или NaF. Фторированием элюатов без их предварительной очистки от примесей Mg^{2+} и Ca^{2+} получается эффективная комплексная до-

бавка в ванны электролиза алюминия: смесь LiF, MgF_2, CaF_2 с содержанием LiF не менее 50 %. Причём фторирование элюатов можно совмещать с процессом газоочистки, имеющейся на алюминиевых заводах [11, 12].

На рис. 2 показана принципиальная технологическая схема получения концентрированных элюатов, схемы различных осадительных способов получения хлорида, фторида и карбоната лития, а также электрохимической конверсии LiCl и Li_2CO_3 с получением LiOH и Cl_2. Последний может использоваться для окисления бромид-иона при комплексной схеме переработки рассола или абсорбируется водными пульпами карбоната лития с последующим получением LiCl [13].

Электрохимический процесс получения LiOH может осуществляется также из карбоната лития путём его перевода в сульфат при его контактировании

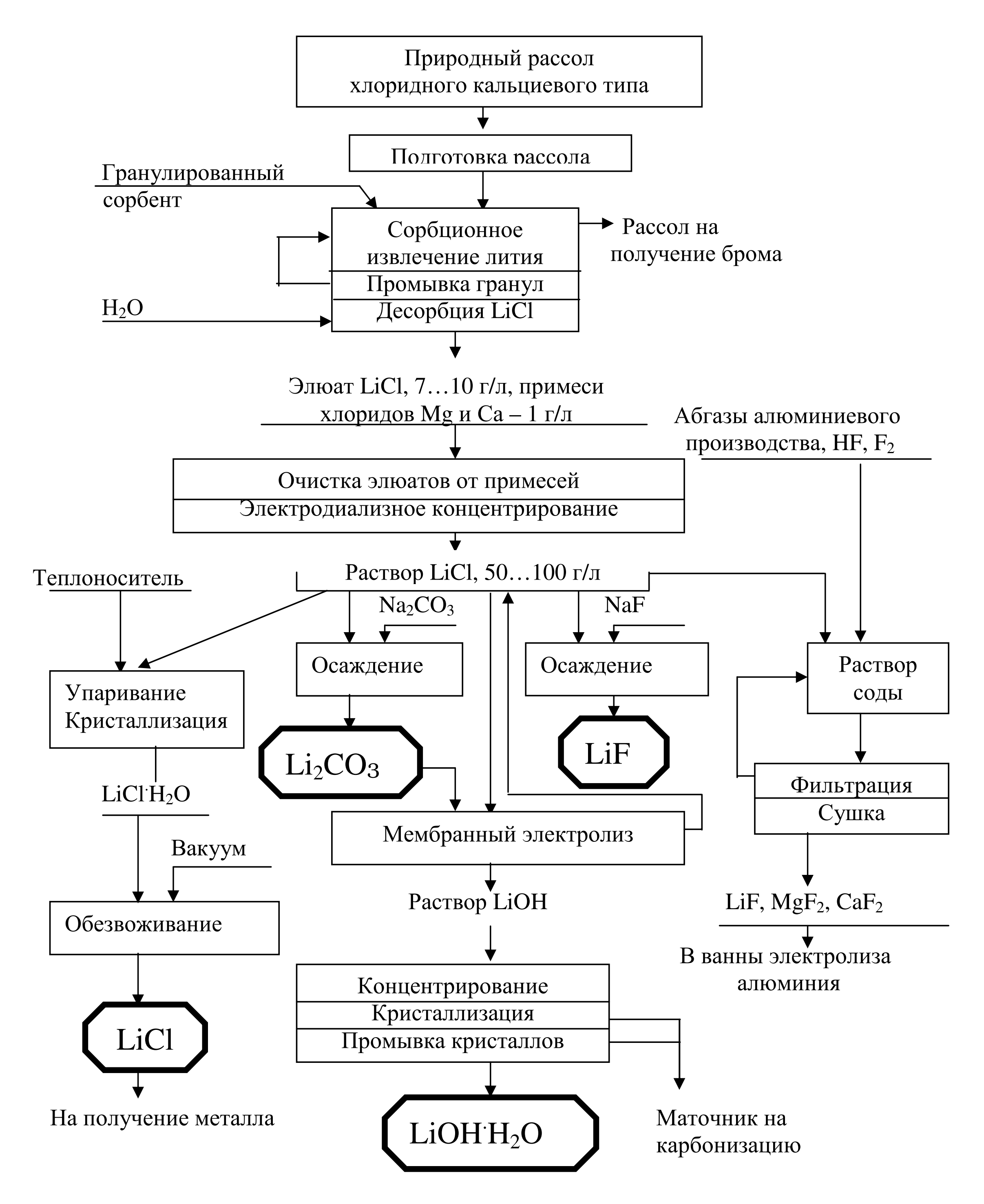


Рис. 2. *Принципиальная технологическая схема получения моногидрата, хлорида, фторида и карбоната лития, а также смеси фторидов Li, Mg, Ca для электролитического производства алюминия*

с сернокислым анолитом, образующимся после электролиза раствора Li_2SO_4. Этот приём позволяет использовать Li_2CO_3 не только полученный из рассола по технологии, приведённой на рис. 2, но и применять технический чилийский карбонат (рис. 3) [14].

Из элюатов селективной сорбции лития после их очистки от Mg^{2+} и Ca^{2+} может быть получен бромид лития путём сорбции лития из элюата на катионите в H^+-форме, последующая десорбция которого в виде раствора LiBr осуществляется бромистоводородной кислотой, получаемой из брома, содержащегося в исходном рассоле хлоридного кальциевого типа [15, 16], например, рассола Знаменского месторождения (Иркутской области), рис. 4.

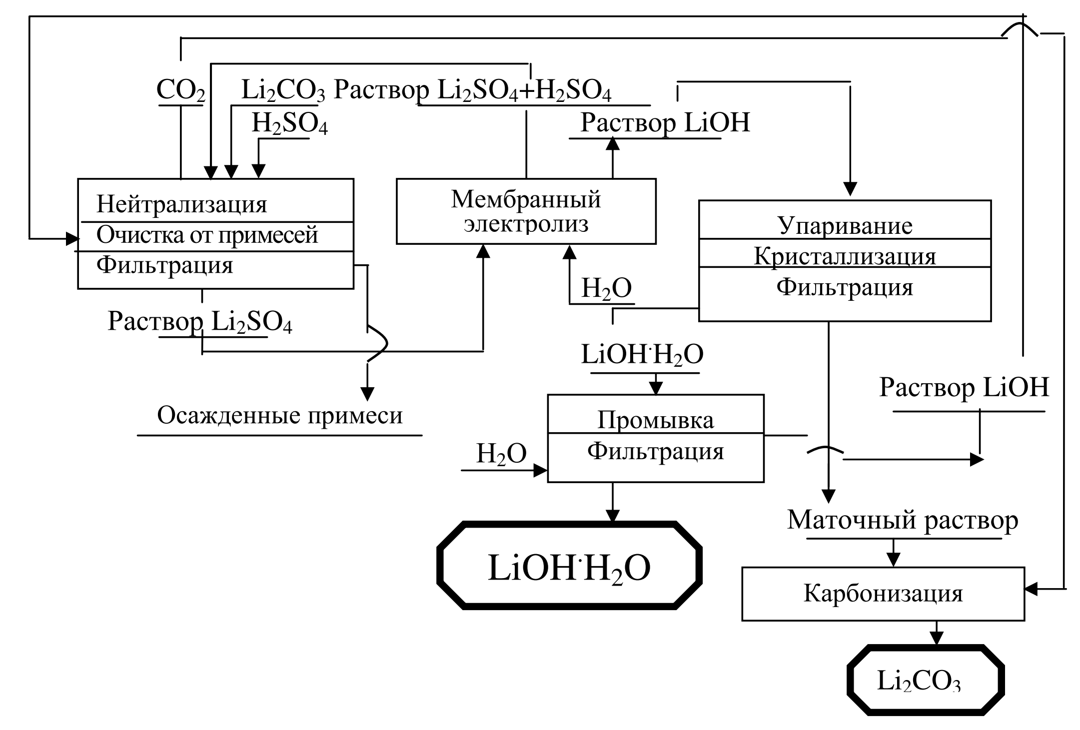


Рис. 3. Схема получения $LiOH \cdot H_2O$ из технического карбоната лития

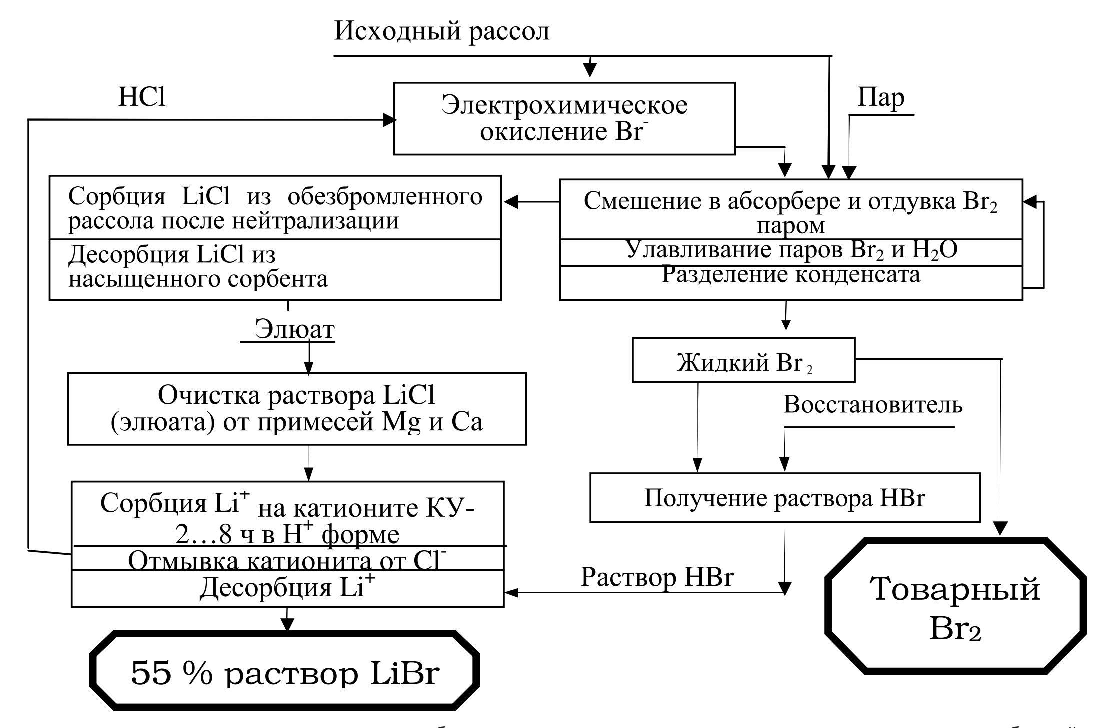


Рис. 4. Принципиальная схема получения бромида лития из рассолов хлоридного кальциевого типа, обогащённых бромом и литием

Возможности получения солей лития из нецелевого сырья

Не целевое ЛГМС представлено, в основном, термальными водами молодого вулканизма, морскими и океаническими водами, пластовыми и попутными минерализованными водами нефтяных месторождений, в частности, распространённых в Западной Сибири. Попытки создания масштабных литиевых производств из данного вида ЛГМС не привели к положительным результатам. Однако экономические показатели процесса извлечения лития из нецелевого ЛГМС можно существенно повысить, если эти процессы являются побочными на фоне какого-либо основного производства. Например, если получать методом концентрирования из попутных вод нефтяных месторождений Западной Сибири в качестве широко применяемых товарных продуктов – "тяжёлые солевые растворы" (плотность 1,1...1,18 т/м^3) [17], то при концентрировании больших объёмов минерализованных вод, наряду с повышением общего солесодержания, концентрации многих ценных компонентов, в том числе и лития, увеличиваются до промышленных кондиций.

Из "тяжёлых солевых растворов", используемых на нефтеперерабатывающих предприятиях, без снижения их плотности, могут быть извлечены кроме лития другие ценные компоненты (йод, бром, стронций).

С этой целью разработана комплексная технология и её аппаратурное оформление для переработки минерализованных пластовых вод Западной Сибири (сеноманский горизонт) с получением воды питьевого качества и "тяжёлых солевых рассолов" с предварительным извлечением из них ценных компонентов и получением в виде товарных продуктов карбоната или хлорида лития, а также йода и брома.

Заключение

Систематизированы виды литиеносного гидроминерального сырья основных месторождений мира и осуществлена их классификация с целью промышленной переработки на соединения лития. Разработаны технологии переработки целевого литийсодержащего гидроминерального сырья практически любого элементного состава. Для получения концентратов, обогащённых хлоридом лития, предлагается использовать новый тип сорбентов, селективных к ионам лития. Разработана сорбционная технология для получения элюатов после десорбции лития с насыщенного LiCl сорбента и аппаратура для реализации технологии в сорбционных колоннах с движущимся и неподвижным слоем сорбента. Предложены технологии получения соединений лития с использованием осадительных и электрохимических методов. После концентрирования элюатов получен карбонат лития методом принятым в мировой практике – традиционным осаждением содой. Для получения фторида лития или смеси фторидов предлагаются различные фторирующие агенты, в том числе отходящие газы алюминиевых производств, содержащие HF и F_2. Разработаны оригинальные методы получения высокочистого моногидрата гидроксида лития с использованием мембранного электролиза растворов после селективной сорбции лития и концентрирования элюатов, полученных десорбцией хлорида лития с сорбента, или раствора сульфата лития, полученного нейтрализацией карбонатом лития анолита, содержащего серную кислоту. Разработана технология одновременного получения брома и бромида лития из бромоносных рассолов сибирской платформы

Показаны пути переработки нецелевых литийсодержащих минерализованных вод с получением тяжёлых солевых растворов (~1,18 т/м^3) и попутным извлечением из них лития, брома и йода.

Т.о. создана база для широкого использования в XXI веке литиеносных рассолов, не концентрируемых (или слабо концентрируемых) по галургическим схемам, в качестве перспективного сырьевого источника в мировом литиевом производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pacific Lithium Ltd, 2000, QLL accessed 4 April 2000 at URL http//www.Pacificlithium/com/technology/associations.html.
2. Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 243–253.
3. Остроушко Ю.И., Дегтярёва Л.В. Гидроминеральное сырьё – неисчерпаемый источник лития. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1999. – 64 с.
4. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента $LiCl\cdot2Al(OH)_3\cdot mH_2O$ для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 249–257.
5. Пат. 2223142 РФ. МПК[7] B01J 20/02, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявлен 22.11.2001. Опубл. 10.02.2004. Бюл. № 4.
6. Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П. Гранулированные сорбенты на основе $LiCl\cdot2Al(OH)_3\cdot mH_2O$ // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – Вып. 10. – С. 1623–1627.
7. Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Серикова Л.А. Получение гранулированного сорбента на основе $LiCl\cdot2Al(OH)_3\cdot mH_2O$ безотходным способом // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 343–349.
8. Пат. 2050184 РФ. МПК[6] B01J 20/00, 20/30. Способ получения гранулированного сорбента / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Л.Б. Орлова. Заявлен 11.02.1993. Опубл. 20.12.95. Бюл. № 35.
9. Пат. 2050330 РФ. МПК[6] C02F 1/28, B01J 20/06. Способ селективного извлечения лития из рассолов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Е.П. Гущина, Л.Г. Стариковский. Заявлен 16.02.1993. Опубл. 20.12.95. Бюл. № 35.
10. Рябцев А.Д., Кишкань Л.Н., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Получение хлорида и гидроксида лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 61–69.

11. Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Вахромеев А.Г. Использование природных рассолов для получения фторида лития и литийсодержащих фтористых солей с целью применения их в электролитическом производстве алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 4. – С. 30–34.
12. Пат. 2184704 РФ. МПК[7] C01F 7/54, C25C 3/18. Способ получения Li-содержащих фтористых солей для электролитического производства алюминия / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, А.Г. Вахромеев, С.А. Беляев. Заявлен 06.09.99. Опубл. 10.07.2002. Бюл. № 19.
13. Пат. 2186729 РФ. МПК[7] C01D 15/04. Способ получения хлорида лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Н.М. Немков, Е.В. Мамылова, Ю.В. Забелин, В.В. Мухин и др. Заявлен 30.05.2000. Опубл. 10.08.2002. Бюл. № 22.
14. Пат. 2196735 РФ. МПК[7] C01D 15/02, C25B 1/16, C01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявлен 26.07.2001. Опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.
15. Пат. 2157339 РФ. МПК[7] C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес. Заявлен 15.09.1998. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
16. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Технология получения брома и бромида лития из бромоносных литийсодержащих рассолов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 12. – С. 1943–1947.
17. Пат. 2157347 РФ. МПК[7] C02F 9/06 (C02F 9/06, 1:469). Способ получения тампонажных рассолов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, А.А. Цхай, В.Ф. Маликов, В.И. Титаренко. Заявлен 19.10.1998. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.

УДК 546.34/36+541.183.123